

配位聚合物的设计调控及对称性破缺研究

吴舒婷

指导教师 郑兰荪院士 龙腊生教授 黄荣彬教授 林文斌教授

厦门大学

厦门大学博硕士论文摘要库

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19120051403045

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

配位聚合物的设计调控及对称性破缺研究

Chemical Manipulation over Coordination Polymers and
Chiral Symmetry Breaking

吴 舒 婷

指导教师姓名: 郑 兰 荪 院 士

龙 腊 生 教 授

黄 荣 彬 教 授

林 文 斌 教 授

专 业 名 称: 无 机 化 学

论文提交日期: 2008 年 12 月

论文答辩日期: 2008 年 12 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 11 月



Chemical Manipulation over Coordination Polymers and Chiral Symmetry Breaking

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By

Shuting Wu

Supervised by

Prof. Lan-Sun Zheng, La-Sheng Long, Rong-Bin Huang & Wenbin Lin

Department of Chemistry

Xiamen University

Nov. 2008

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

目 录	
中文摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论.....	1
1.1 配位聚合物的特点与研究意义.....	1
1.2 配位聚合物的结构调控.....	1
1.2.1 中心金属与配体调控.....	2
1.2.2 离子调控.....	4
1.2.3 温度调控.....	5
1.2.4 pH 值调控.....	5
1.2.5 溶剂调控.....	5
1.3 手性配位聚合物的研究意义与研究现状.....	6
1.3.1 手性桥联配体构筑手性配位聚合物.....	7
1.3.2 手性分子（离子）诱导构筑手性配位聚合物.....	8
1.3.3 从非手性底物构筑手性配位聚合物.....	9
1.3.4 手性配位聚合物的对称性破缺.....	10
1.4 本论文的选题背景和研究内容.....	13
参考文献.....	14
第二章 pH 调控的零维到二维超分子组装.....	26
2.1 实验部分.....	27
2.2 结果与讨论.....	30
2.2.1 合成讨论.....	30
2.2.2 晶体结构解析.....	30
2.2.3 pH 值对化合物 1-5 的超分子组装过程的调控.....	36
2.3 本章小结.....	38
参考文献.....	38

第三章 溶剂调控下的晶体结构对称性选择及其转化	43
3.1 实验部分	44
3.2 结果与讨论	46
3.2.1 晶体结构解析	46
3.2.2 溶剂对化合物 6, 7, 8·2H₂O 配位聚合组装的调控	51
3.2.3 化合物 6, 7, 8·2H₂O 的热稳定研究及其相互转化	53
3.2.4 化合物 6, 7, 8·2H₂O, 8 的磁性测试结果及讨论	58
3.3 本章小结	61
参考文献	62
第四章 大孔金属-有机框架结构的组装设计	67
4.1 三维大孔金属-有机框架结构的设计合成	67
4.1.1 实验部分	69
4.1.2 结果与讨论	75
4.1.3 小结	87
4.2 手性小分子诱导的超分子组装	89
4.2.1 实验部分	89
4.2.2 结果与讨论	90
4.2.3 小结	94
参考文献	94
第五章 手性配位聚合物的设计合成与对称性破缺研究	97
5.1 实验部分	98
5.2 结果与讨论	101
5.2.1 合成部分	102
5.2.2 晶体结构解析及其绝对构型的表征	102
5.2.3 化合物 15, 16 的热稳定研究	105
5.2.4 化合物 15 结晶形态的宏观观测结果及其 CD 谱图分析	106
5.2.5 化合物 15 出现对称性破缺的分析讨论	108
5.2.6 结晶过程中体现的涨落的对称性破缺	111

5.3 本章小结.....	113
参考文献.....	114
第六章 总结和展望.....	117
附录 1 化合物 1-16 键长键角.....	119
附录 2 未发表的一维 ~ 三维配位聚合物晶体结构参数表.....	128
附录 3 在学期间发表论文.....	131
致谢.....	132

Chapter III Solvent-dependent of supramolecular architectures and its transformation	43
3.1 Experimental section	44
3.2 Results and discussion	46
3.2.1 Crystal structures analysis and discussion	46
3.2.2 Solvent-manipulation over compound 6, 7, 8·2H₂O	51
3.2.3 Thermal stability of compound 6, 7, 8·2H₂O and transformation	53
3.2.4 Magnetism study of compound 6, 7, 8·2H₂O and transformation	58
3.3 Conclusion	61
References	62
Chapter IV 3D Metal-organic frameworks based on functionalized tetracarboxylate linkers	67
4.1 Design and synthesis of highly porous 3D metal-organic frameworks	67
4.1.1 Experimental section	69
4.1.2 Results and discussion	75
4.1.3 Conclusion	88
4.2 Chiral molecules induced supramolecular architectures self-assembly	89
4.2.1 Experimental section	89
4.2.2 Results and discussion	90
4.2.3 Conclusion	94
References	94
Chapter V Chiral symmetry breaking by chemically manipulating statistical fluctuation in crystallization	97

5.1 Experimental section	98
5.2 Results and discussion	101
5.2.1 Synthesis discussion	102
5.2.2 Crystal structures analysis and absolute configuration	102
5.2.3 Thermal stability of compound 15 , 16	105
5.2.4 Crystallization of compound 15 and the CD signals discussion	106
5.2.5 Chiral symmetry breaking of compound 15	108
5.2.6 Mechanism of chiral symmetry breaking in crystallization	111
5.3 Conclusion	113
References	114
Chapter VI Summary and Outlook	117
Appendix 1	119
Appendix 2	128
Appendix 3	131
Acknowledgements	132

摘 要

1989 年 Richard Robson 报导的第一例金刚石结构配位聚合物 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4)]^{n+}$ 以来, 配位聚合物在配位化学、物理化学、固态化学、化学拓扑学等多个领域成为广泛研究的热点。以配位键为主、分子间作用力或主客体相互作用为辅的组装方式赋予了配位聚合物具有可调控性强、结构丰富多样、性质可控空间大等特点。然而该组装方式也使得配位聚合物的结构调控变数很大, 往往同个体系可具有多种结构、不同的对称性。本论文正是在此背景下, 以手性配位聚合物的对称性破缺为目标, 从配位聚合物的结构调控出发, 逐步掌握其组装机制, 再以此为设计依据, 研究解决手性配位聚合物的构筑及对称性破缺问题。

首先, 选择二元配体体系—— Cu^{II} /苯甲酸/4,4'-联吡啶为研究对象, 调节反应体系 pH 值得到了从零维到二维的化合物 **1-5**, 反映出从简单配合物到复杂网络结构的配位聚合组装进程受控于 pH 值调节的配体配位能力。

第二, 选择类似的二元配体体系—— Cu^{II} /邻苯二甲酸(*o*-pht)/咪唑(Him)为研究体系, 该体系较之体系 I 增加了桥联配体的自由度, 用于考察配位聚合过程中亚单元的组装机制。固定反应体系 pH 值, 得到一维亚单元 $[\text{Cu}(\text{Him})_2(\text{o-pht})]_n$ 。在此基础上, 通过调节二元溶剂——乙醇/水的比例, 得到了从一维到二维、从中心对称到非心对称的化合物 **6-8·2H₂O**, 反映出二元溶剂对化合物维度及对称性的选择作用。此外, 对上述三个化合物之间的结构关系、转化关系等进行了系统研究, 发现一维结构 **7** 可脱去一个水分子转化为二维结构 **8·2H₂O**, 后者可在保持单晶形貌透明度的前提下脱去所有水分子转为 **8**, 完成单晶-单晶的转化, 并体现出磁性质从反铁磁-铁磁-反铁磁的有趣变化。

第三, 与 2,2'-联二萘酚的轴手性相类比, 2,2'-联二苯酚仅具有潜在的轴手性, 由于 2,2'-位易出现的无序现象极易发生内消旋化。因此, 本章节用 2,2'-位修饰与未修饰的 2,2'-联二苯酚基四羧酸配体与二价铜离子、锌离子反应, 构筑三维大孔配位聚合物 **9-12**。然而, 由于 **9-11** 为低密度高孔容率结构, 2,2'-联二苯酚位的无序问题并未得到解决。化合物 **12** 中, 由于 2,2'-位取代冠醚与水解反应引

入的钠离子配位得以克服无序性，仅实现了局部的对称性破缺，总体体现为外消旋化合物。另外，该章节还在体系中引入手性小分子——反式-1,2-环己二胺与 2,2'-位乙氧基取代的四羧酸配体反应，得化合物 **13**、**14**，考察氢键组装的超分子结构中手性小分子对整体氢键结构的对称性作用。

在第三步尝试打破 2,2'-联二苯酚的内消旋化并未取得很好的效果后，本论文结合前两步有关配位聚合物结构及对称性调控的实验结果，选择二元配体体系—— Cu^{II} /丁二酸/4,4'-联吡啶为研究对象，在固定二元溶剂乙醇/水比例条件下，调节体系 pH 值，得到三维手性配位聚合物 **15** 及三维外消旋配位聚合物 **16**。其中 **15** 为单一手性配位聚合物，其单晶具有光学活性，但整体产物易出现外消旋化。因此，本论文对 **15** 的反应及结晶进程进行了系统考察，发现氨水浓度 \propto pH 值 \propto (反应速度) $^{-1} \propto$ (结晶速度) $^{-1}$ 。因此，在反应体系中加入过量氨水，通过氨水与其他配体的竞争配位作用，有效控制了反应速度，从而减少结晶体系的初级成核数。根据统计分布规律，初级成核的手性分布与成核数目有着极其微妙的关系。本论文正是依据此关系，打破自然的统计分布规律，实现初级成核的对称性破缺。再通过二级成核的手性自催化作用，实现结晶产物的对称性破缺。这是首例化学方法成功实现配位聚合物的手性对称性破缺。

关键词：配位聚合物、结构调控、手性、对称性破缺

Abstract

Since Richard Robson synthesized and described the first coordination polymer $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4)]^{n+}$ in 1989, the research of coordination polymers have attracted numerous attention in the field of coordination chemistry, physical chemistry, solid state chemistry, chemical topology, *etc.* Coordination polymers were mainly assembled with coordination bonds, and some molecular interactions or host-guest interactions as well. The corresponding bond energies are relatively low, compared to the covalent bonds, which makes coordination polymers have incredible large amount of architectures and flexible framework. In that case, various structures might easily exist under subtle change of synthesis condition. Herein, the subject of this dissertation is to fully understand the intrinsic assemble of coordination polymers, so as to construct chiral coordination polymers and realized the chiral symmetry breaking.

First of all, the role of pH in binary ligands system has been studied. In the Cu^{II} /benzoate/4,4'-bipyridine system, five compounds **1-5** ranged from 0D to 2D structures were obtained by merely increasing the pH value from 5.5 to 8.0. By analyzing the details of the structure, the coordination ability of 4,4'-bipyridine which is controlled by pH value is the key of assemble mechanism.

Secondly, the role of solvent in similar binary ligands system was taken into consideration. Instead of 4,4'-bipyridine, the *o*-phthalic acid was chosen to increase the freedom of connectivity. In the Cu^{II} / *o*-phthalate/imidazole system, the 1D substructure $[\text{Cu}(\text{Him})_2(\text{o-pht})]_n$ was obtained by constraining the reaction pH value. Based on the substructure, 1D coordination polymers **6, 7** were generated in binary solvents EtOH/H₂O, while 2D coordination polymer **8**·2H₂O was obtained in pure water. Furthermore, adjusting the proportion of the binary solvent could generate centrosymmetric **6** and acentric **7**, showing the solvent-dependent symmetric assemble.

Thirdly, new tetracarboxylate ligands with dihydroxyl (**L**₁) and crown ether (**L**₂) functionalities have been synthesized and treated with Cu^{II}, Zn^{II} ions and diaminocyclohexane to generate 3D coordination polymers **9-12** and supramolecular **13, 14**. Considering the potential axial chirality of 2,2'-biphenol unit, coordination-bonded assemble as well as chiral induction were both tried to realize the structural symmetry breaking. However, the 2,2'-biphenol unit are easily disordered, which always result in centrosymmetric structure.

Based on the three steps illustrated above, Cu^{II}/succinate/4,4'-bipyridine system was chosen to construct 3D chiral coordination polymers. By adjusting the reaction pH value, two phases were obtained in binary solvent system: enantiomeric helix-based structure **15**, and racemic pillared structure **16**. Further investigation of the chiral resolution over **15** revealed a relationship: ammonia concentration \propto pH value \propto (reaction speed)⁻¹ \propto (crystallization speed)⁻¹. Thus, excess ammonia was added into the system to compete with the binary ligands, in order to slow down the reaction speed and crystallization speed. In that case, the primary nucleation was greatly limited. On the other hand, the statistical fluctuation of coin flipping shows that flipping a coin many times naturally resulted in 50-50 ratio of heads and tails, while flipping a coin once resulted in a single outcome, either a head or a tail. So, would it be nice if isolating a single-enantiomer form of **15** were as simple as flipping a coin? When the primary nucleation was greatly limited by simply adding excess ammonia, it is easy to make it happen! For more details, please read the whole story in the dissertation.

Keywords: Coordination polymers, structural manipulation, chirality, symmetry breaking

第一章 绪论

1.1 配位聚合物特点及研究意义

上个世纪末叶,具有丰富多样的结构特点、立体构型新颖特异的配位聚合物在配位化学研究中如一颗新星冉冉升起,在固态化学、晶体工程、材料科学、乃至生物医学等各个领域掀起了研究热潮。配位聚合物是一类由金属-配体通过配位键连接,在立体空间无限延伸的一维、二维、乃至三维结构。由于其中心金属可以是主族金属、过渡金属、或稀土金属,而配体种类更是丰富多样,因而配位聚合物在拓扑结构和性质应用上具有无穷的可能性。从结构的角度看,一维直型、Z字型、梯形、螺旋形,二维方格、波浪形,三维金刚石型、蜂窝型、砖墙型、类沸石结构、以及穿插结构等各种多姿多彩的拓扑结构被大量报导讨论,为配位聚合物的组装应用以及化学拓扑学研究提供了丰富的研究素材。从性质应用角度看,配位聚合物在微孔材料¹⁻¹⁸、非线性光学材料¹⁹⁻²⁹、催化化学³⁰⁻⁴³、电/磁体材料⁴⁴⁻⁵⁵、纳米材料⁵⁶⁻⁶¹等领域发展迅猛。而手性概念在配位聚合物研究中的引入更是如虎添翼。由此设计构筑的手性微孔型配位聚合物在手性分子识别及分离^{5, 16-18, 36, 37, 62}、不对称催化方面^{5, 30-36}已取得初步进展。

正如上文所说的,配位聚合物之所以能够在拓扑结构、性质应用上有广阔的研究前景,原因之一是不断涌现的新颖独特的结构提供了多样化的研究对象。然而,随着研究的深入,人们逐渐要求配位聚合物的结构特征需符合应用研究的需要。因此,研究配位聚合物的组装机制,探索有效的设计合成策略成为研究的焦点之一。

1.2 配位聚合物的结构调控

配位聚合物组装过程中金属-配体的连接方式为配位键。与共价键相比,配位键键能较低,因而组装过程中往往出现多条可能的反应路线,能量上并无质的差异。这直接导致了配位组装过程中的低选择性⁶³。不过正是配位键特定的“柔性”造就了配位聚合物物种的多样化,使人们可以从研究配位组装机制的角度出发,有目的的设计配位聚合物,实现其结构调控。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库